

JP1190647

Publication Title:

PRODUCTION OF ALDEHYDE AND EPOXIDE COMPOUND

Abstract:

Abstract of JP1190647

PURPOSE:To efficiently produce both the title compounds, by oxidizing a compound containing an olefinic carbon-carbon double bond with H₂O₂ by using at least one of a heteropoly acid and salts thereof as a catalyst and a magnesium sulfate as a dehydrating agent. **CONSTITUTION:**A compound (e. g. cyclopentene or cyclohexene) containing an olefinic carbon-carbon double bond is oxidized with hydrogen peroxide in the presence of at least one of a heteropoly acid and salts of the heteropoly acid (especially hetero atom is P, A, S, B or Ge, poly atom is Mo, W, Nb or W and metallic salt of group I, II, III or VIII of the periodic table or organic salt of ammonium or amine is preferable) and magnesium sulfate to give an aldehyde and an epoxide compound (e.g. glutaraldehyde and cyclopentene oxide). The reaction rate can be improved under a mild condition and preparation of high-boiling diol as a by-product can be suppressed. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

平1-190647

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)7月31日
 C 07 C 47/12 8018-4H
 B 01 J 27/053 Z-6750-4G
 27/19 Z-6750-4G
 C 07 C 45/27 7252-4C
 C 07 D 301/12 7252-4C
 303/04
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑬ 発明の名称 アルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法

⑭ 特 願 昭63-12621

⑮ 出 願 昭63(1988)1月25日

⑯ 発 明 者 稲 垣 裕 之 埼玉県上福岡市西原1丁目5番地18 東燃上福岡寮
 ⑯ 発 明 者 中 村 悌 二 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番2-242号
 ⑯ 発 明 者 西 川 瑛 一 郎 埼玉県入間郡三芳町大字北永井862番地37
 ⑯ 発 明 者 今 井 千 裕 神奈川県横浜市緑区美しが丘4丁目49番地5
 ⑯ 発 明 者 御 園 生 誠 東京都板橋区高島平3丁目11番6-1003号
 ⑰ 出 願 人 東燃石油化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
 ⑱ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

アルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩のうち少なくとも1種類および硫酸マグネシウムの存在下で、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒドおよびエポキサイド化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩の少なくとも1種類と硫酸マグネシウムの存在下に、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物と過酸化水素を反応させて対応するアルデヒドおよびエポキサイド化合物を併産する方法に関する。

従来の技術

アルデヒド類は各種化学製品の重要な中間原料であり、ある種のアルデヒド、例えばグルタルアルデヒドは、殺菌剤、皮なめし剤、マイクロカプセル硬化剤などの用途にも使用され、安価で効率のよい製造方法の開発が望まれている。

従来公知のアルデヒドの製法としては、オレフィンから2-ジオールを合成し、これを酸化剤で酸化する方法、あるいは、オレフィンからオキシラン化合物(例えばシクロペンテンオキサイド)を得、これを酸化する方法などがあるが、反応経路の簡素化、あるいは、アルデヒド収率の改善、安全性等を考慮してオレフィンから直接製造するプロセスの研究も行われてきた。すなわち、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料としたアルデヒドの製造方法として、珪素化合物とモリブデン塩を必須成分とした過酸化水素による方法(特公昭51-28606号公報)、珪素化合物とタングステン化合物を必須成分とした過酸化水素による方法(特開昭57-95921号公報)、

周期律表第4, 第5および第6周期のNb, V, Mo, W, およびⅧ族の元素の化合物の1種以上を用いた、アルキリデンパーオキサイドによる方法(特開昭57-145826号公報)などがある。

また、本発明者らもヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩とホウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスから選ばれた元素の化合物の1種以上を必須成分とする過酸化水素による方法(特開昭61-289051号公報、同62-19548号公報)を提案している。

一方、エポキシイド類もアルコール、アルコールアミンおよびポリエーテルなどの合成の重要な中間原料であり、アルデヒド類とともに、安価で効率のよい製造方法の開発が望まれている。

従来公知のエポキシイドの製法としては、オレフィンを12-モリブドリン酸とセチルピリジウムクロリドなどの相間移動触媒および無水硫酸マグネシウムの存在下に、二相系において

ウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスから選ばれた化合物の1種以上を用いる方法は反応速度および選択率が著しく高められるものの副生物として高沸点物であるジオールが生成し、アルデヒドの分離精製操作を煩雑とする。

一方、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料とした上記エポキシイドの製造方法においては、本発明者らが上記に開示された方法でエポキシイド化合物の合成を再試したところ、反応速度が極めて遅く工業化レベルからかけ離れた結果であることを見出した。

また、従来、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物から過酸化水素酸化によるアルデヒドおよびエポキシイド化合物の併産方法は知られていなかった。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩を用いた反応系より反応により生成する水を連続的に除去すれば、ジオールの生成を抑

オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を原料とした上記アルデヒドの製造方法は、共触媒として硫酸化合物を使用する場合、多量の硫酸化合物を必要とし、酸化剤として用いる過酸化水素中の水分あるいは、反応により生成する水分により触媒活性が著しく低下したり副生成物である1,2-ジオール、カルボン酸等が多いという問題がある。これに対し酸化剤としてアルキリデンパーオキサイドを用いる方法は上記水分等の問題はある程度解消されるが酸化剤が過酸化水素に比し、高価であり、工業的生産においては、必ずしも有利とは云えない。

発明が解決しようとする課題

また、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸とホ

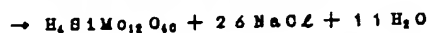
制でき、また反応速度も向上するものと考え、種々の脱水剤の存在下に反応を行つた。その結果系に硫酸マグネシウムを存在させると、ジオールの生成の抑制効果および反応速度の上昇効果のみならず、有用なアルデヒドおよびエポキシイド化合物が併産できうることおよび該アルデヒドとエポキシイドの生成割合を必要に応じて、例えば、リンモリブドタングステン酸触媒を用いた場合はそのモリブデンとタングステンの比を変えることにより、制御できることを見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩のうち少なくとも1種類および硫酸マグネシウムの存在下で、オレフィン性炭素・炭素二重結合を、特に分子中に1個有する化合物を過酸化水素で酸化することと特徴とするアルデヒドおよびエポキシイド化合物の製造方法に関するものである。

触 媒

本発明に使用される触媒の第1成分は、公知

のヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩の少なくとも1種類よりなる。特に好ましいヘテロポリ酸はヘテロ原子がP, As, Bi, BあるいはGeでポリ原子がMo, W, Nb, Vおよびそれらの混合配位種であるケギン構造又はその類似体のヘテロポリ酸である。また、ヘテロポリ酸塩は、上記ヘテロポリ酸の周期律表第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅳ族の金属塩、およびアンモニウム、アミン等の有機塩基塩であり部分塩でもよい。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は公知の方法で調製できる。例えば、ケギン (Keggin) 構造のヘテロポリ酸は、モリブデン酸ナトリウム等のポリ原子の酸素酸塩とヘテロ原子の単純酸素酸、またはその塩を含む酸性水溶液を熱することにより得られる。



ヘテロポリ酸塩は、例えば遊離のヘテロポリ酸を所定量の塩基で中和することにより得られる。該塩基としてはアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸

タングステン酸、砒素タングステン酸、ケイタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、ホウタングステン酸、リンタングストバナジン酸、リンタングストニオブ酸、砒素タングストバナジン酸、砒素タングストニオブ酸、ケイタングストバナジン酸、ケイタングストニオブ酸、ゲルマノタングストバナジン酸、ゲルマノタングストニオブ酸、ホウタングストバナジン酸、ホウタングストニオブ酸、リンバナジン酸、砒素バナジン酸、ケイバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ホウバナジン酸、リンニオブ酸、砒素ニオブ酸、ケイニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、ホウニオブ酸およびこれらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、銅塩、銀塩、亜鉛塩、カドミウム塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、ルテニウム塩、ロジウム塩、パラジウム塩、白金塩等の金属塩あるいはアンモニウム塩、トリメチルアミン塩、トリエチル

塩、アルコキシルあるいはビリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類などがある。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩としては次のようなものが例示できる。

リンモリブデン酸、砒素モリブデン酸、ケイモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、リンモリブドタングストニオブ酸、リンモリブドタングストバナジン酸、砒素モリブドタングステン酸、砒素モリブドバナジン酸、砒素モリブドニオブ酸、砒素モリブドタングストニオブ酸、砒素モリブドタングストバナジン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングストニオブ酸、ケイモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングステン酸、ゲルマノモリブドタングストニオブ酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、ホウモリブドタングストニオブ酸、リン

アミン塩、ビリジン塩等の有機塩基塩等があげられる。ヘテロポリ酸塩を触媒として用いる場合、予め別途ヘテロポリ酸と塩基より調製したものを使用する他、反応系へヘテロポリ酸と塩基を加えて、該反応器中でヘテロポリ酸塩として使用することもできる。

ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は結晶水を含有したまま用いてもよいが、加熱等により結晶水の一部または全部を除いて使用の方が好ましい。本発明の触媒の第1成分の使用量は広範囲に変えられるが、一般には、原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

また第2成分として用いられるホウ素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスより選択された元素の化合物は、例えば次のようなものである。

ホウ素化合物は酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸

塩、ホウ酸エステル、ハロゲン化ホウ素、リン酸ホウ素、およびホウ素錯化合物等であり、無水ホウ酸、メタホウ酸、正ホウ酸、正ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、正ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、正ホウ酸カルシウム、正ホウ酸亜鉛、正ホウ酸アルミニウム、トリメチルホウ酸、トリエチルホウ酸、トリフェニルホウ酸、トリメチルボロキシン、トリエチルボロキシン、トリブチルボロキシン、三フッ化ホウ素およびこれらのジメチルエーテラート、ジエチルエーテラート、フェノラート、アセテートなどが例示でき、無水ホウ酸、メタホウ酸、正ホウ酸、三フッ化ホウ素が特に好ましい。

リン化合物は酸化リン、リンの酸素酸、リンの酸素酸塩およびエステル、ハロゲン化リン、リン化物およびリン錯化合物等であり五酸化リン、三酸化リン、正リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、正亜リン酸、ピロ亜リン酸、ポリメタリン酸、ポリメタ亜リン酸、モノ過リン酸、ジ

過リン酸、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、正リン酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、メタリン酸マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、正リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、メタリン酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、正リン酸ビスマス、正リン酸亜鉛、正リン酸アルミニウム、トリメチル正リン酸、トリエチル正リン酸、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、五塩化リンなどが例示でき、五酸化リン、三酸化リン、正リン酸、ピロリン酸が特に好ましい。

ヒ素化合物は酸化ヒ素、ヒ酸、ヒ酸塩およびエステル、ハロゲン化ヒ素、ヒ化物およびヒ素錯化合物等であり、これらの化合物としては、三酸化ヒ素、五酸化ヒ素、亜ヒ酸、ヒ酸、亜ヒ酸ナトリウム、ヒ酸ナトリウム、亜ヒ酸マグネシウム、ヒ酸マグネシウム、亜ヒ酸カルシウム、ヒ酸カルシウム、トリメチルヒ酸、トリエチル

ヒ酸、トリメチルアルシン、トリエチルアルシン、トリフェニルアルシン、三塩化ヒ素などであり、三酸化ヒ素、五酸化ヒ素、亜ヒ酸、ヒ酸が特に好ましい。

アンチモン化合物は、酸化アンチモン、アンチモン酸、アンチモン酸塩およびエステル、ハロゲン化アンチモン、アンチモン化物、アンチモン塩およびアンチモン錯化合物等であり、これらの化合物としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、亜アンチモン酸、アンチモン酸、亜アンチモン酸ナトリウム、アンチモン酸ナトリウム、亜アンチモン酸マグネシウム、アンチモン酸マグネシウム、亜アンチモン酸カルシウム、アンチモン酸カルシウム、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、亜ヒ酸アンチモン、ヒ酸アンチモン、リン酸アンチモン、テトラメチルビスチビン、テトラエチルビスチビン、トリフェニルビスチビン、テトラフェニルビスチビンなどであり、三酸化アン

チモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、亜アンチモン酸が特に好ましい。

ビスマス化合物としては酸化ビスマス、ビスマス酸、ビスマス酸塩およびエステル、ハロゲン化ビスマス、ビスマス化物、ビスマス塩およびビスマス錯化合物等であり、これらの化合物としては三酸化ビスマス、五酸化ビスマス、ビスマス酸、亜ビスマス酸、ビスマス酸ナトリウム、三フッ化ビスマス、五フッ化ビスマス、三塩化ビスマス、トリメチルビスムチン、トリエチルビスムチン、トリフェニルビスムチン、炭酸ビスマス、リン酸ビスマス、亜ヒ酸ビスマス、ヒ酸ビスマスなどであり、五酸化ビスマス、ビスマス酸、亜ビスマス酸、三酸化ビスマスが特に好ましい。

上記第2成分の使用量は、一般に原料オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対し $1.0 \times 10^{-3} \sim 5$ モル好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0$ モルである。

硫酸マグネシウム

本発明に用いるマグネシウムは一般式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$ (式中、 n は0~6の整数) で表わされる化合物である。その使用量は、反応で生成する水を含む反応系中の水の量と硫酸マグネシウムの結晶水の量に応じて変えるが、使用される過酸化水素に対しては $n=0$ のとき一般に0.01倍モル以上、好ましくは0.01~2.0倍モルの範囲とする。硫酸マグネシウムが、添加する過酸化水素に対し0.01倍モル未満であるとエポキシド化合物の収率が極端に低下し、また2.0倍モルを超える場合特に好ましい結果を与えず経済的に不利となりいずれも好ましくない。

また硫酸マグネシウムの添加量によつてもアルデヒドとエポキシドの生成割合を制御できる。

溶媒

本発明の方法において好ましく用いられる溶媒としては、カルボン酸、リン酸、スルホン酸、フォスホン酸、フォスフィン酸およびそれらの

エステル、酸ドおよびアルコールであり、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘキシルアセテート、オクチルアセテート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート、トリブチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、メタンホスホン酸ジメチルエステル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等である。

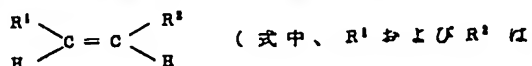
過酸化水素

本発明の方法は水の存在下でも行い得るが、非水系の方がより好ましい。すなわち、無水の過酸化水素が好ましいが、水溶液として入手した場合は、有機溶剤により抽出するなどして水分を減少あるいは除去するのが好ましい。過酸化水素の使用量は、一般に原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して0.1~1.0モル、好ましくは0.2~2モルの範囲である。

オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物

本発明に用いるに好適なオレフィン性炭素・

炭素二重結合を有する化合物は一般式：



各々水素、フェニル基、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、ニトリル基等の置換基を有するフェニル基又は $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基か、あるいはハロゲン、水酸基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、シクロアルキル基、芳香族残基で置換された直鎖もしくは、分岐のアルキル基である。さらに、 R^1 、 R^2 は互いに結合しシクロオレフィンのような環状化合物を形成しうる) で表わされる化合物である。

直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、 α -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびこれらの異性体である。この中で特に $C_1 \sim C_4$ のアルキル基がよく使用

される。

置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としてはクロロメチル、 β -クロロエチル、2-(β -エチル)-ヘキシル、2,4-ジイソプロピル、ヒドロキシメチル、 β -ヒドロキシエチル、 α -ヒドロキシヘキシル、2-ヒドロキシメチルヘキシル、 β -メトキシエチル、3-プロポキシプロピル、 α -ヘキソキシメチルヘキシル、2,4,6-トリメトキシヘキシル、2-(メトキシメチル)-プロピル、カルボメトキシメチル、3-(カルボプロポキシ)-プロピル、3-(カルボメトキシ)-ヘキシル、 β -シアノエチル、2-(β -シアノエチル)-プロピル、 α -シアノヘプチルおよび α -シアノオクチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、フェニル-tert-ブチル、 α -フェニルヘキシルなどである。

置換基を有するフェニル基の例としては、4-クロロフェニル、2,4-ジクロロフェニル、4-メトキシフェニル、4-クロロ-2-メト

キシフエニル、プロボキシフエニル、4-tert.-ブトキシフエニル、4-α-ヘキソキシフルフエニル、4-シアノフエニル、4-シアノ-3,5-ジメチルフエニルなどがあげられる。

オレフィンおよび上記置換基を有するオレフィン性化合物の例を挙げれば次の通りである：エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、ノネン、1-デセン、2-デセン、1-ウンデセン、4-ウンデセン、5-デセン、2,5-ジメチル-3-ヘキセン、2,2,5,5-テトラメチル-3-ヘキセンおよび8-ヘキサデセン、1,4-ジフルオロ-2-ブチレン、1,2-ジトリフルオロメチルエチレン、3-クロロ-1-プロピレン、4-クロロ-1-ブチレン、3-クロロ-2-ブチレン、1,4-ジクロロ-2-ブテン、1,1,4,4-テトラクロロ-2-ブテン、6-クロロ-1-ヘキセン、

1,6-ジクロロ-3-ヘキセン、7-クロロ-1-ヘプテン、7,6-ジクロロ-2-ヘプテン、1,7-クロロ-3-ヘプテン、3,5,7-トリクロロ-1-オクテン、1,8-ジクロロ-4-オクテン、1,2-ジシクロブチルエチレン、1,2-ジシクロヘキシルエチレン、1,2-ジシクロペンチルエチレン、1,2-ジシクロドデシルエチレン、3-ヒドロキシ-1-プロペン、1,6-ジヒドロキシ-3-ヘキセン、3-メトキシ-1-プロペン、1,4-ジメトキシ-1-ブテン、1,6-ジメトキシ-3-ヘキセン、1,6-ジプロボキシ-3-ヘキセン、1,10-ジメトキシ-5-デセン、1,10-ジカルボヘキソキシ-5-デセン、1,4-ジカルボメトキシ-2-ブテン、1,8-ジカルボメトキシ-4-オクテン、1,8-ジカルボエトキシ-4-オクテン、1,8-ジカルボメトキシ-2,7-ジシクロヘキシル-4-オクテン、1,4-ジシアノ-2-ブテン、1,6-ジシアノ-3-ヘキセン、1-シアノ-3-ペンテン、2-シアノ-3-ペンテ

ン、フエニルエチレン、1,2-ジフエニルエチレン、1,4-ジフエニル-2-ブテン、1,2-ジ-(p-クロロフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-メトキシフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-フルオロフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(2,4-ジメチルフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-シクロヘキシルフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(2-クロロ-4-tert.-ブチルフエニル)-エチレン、1,2-ジ-(1-tert.-ブチルフエニル)-エチレン、1,4-ジビニルベンゼン、2,4-ジビニルベンゼン、p-クロロフエニルエチレンおよびp-フルオロフエニルエチレン、1-フエニル-2-ブテン、1-フエニル-3-ブテン、シクロペンテン、3-クロロ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジクロロ-1,2-シクロペンテン、4-ヒドロキシ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジメチル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジエチル-1,2-シクロペンテン、4-イソプロピル-1,2-シクロペンテン、4-tert.-

-ブチル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジフエニル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジ-(4-クロロフエニル)-1,2-シクロペンテン、4-フエニル-1,2-シクロペンテン、3-メトキシ-1,2-シクロペンテン、4-プロボキシ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジイソプロボキシ-1,2-シクロペンテン、4-tert.-ブトキシ-1,2-シクロペンテン、4-α-ヘキソキシ-1,2-シクロペンテン、3-カルボメトキシ-1,2-シクロペンテン、4-カルボプロボキシ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジ[(β-カルボメトキシ)-エチル]-1,2-シクロペンテン、3-シアノ-1,2-シクロペンテン、4-シアノシクロペンテン、4-(β-シアノエチル)-1,2-シクロペンテン、3-フルオロ-1,2-シクロペンテン、3-トリフルオロメチル-1,2-シクロペンテン、シクロヘキセン、3-フルオロ-1,2-シクロヘキセン、3-トリフルオロメチル-1,2-シクロヘキセン、3-クロロ-1,2-シクロ

ヘキセン、4-クロロ-1,2-シクロヘキセン、5-クロロ-1,2-シクロヘキセン、4,5-ジクロロ-1,2-シクロヘキセン、3-ヒドロキシ-1,2-シクロヘキセン、3,5-ジヒドロキシ-1,2-シクロヘキセン、3-メチル-1,2-シクロヘキセン、4-メチル-1,2-シクロヘキセン、5-エチル-1,2-シクロヘキセン、3,5-ジイソプロピル-1,2-シクロヘキセン、4,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-シクロヘキセン、4-フェニル-1,2-シクロヘキセン、4,5-ジフェニル-1,2-シクロヘキセン、4-(*p*-クロロフェニル)-1,2-シクロヘキセン、3-メトキシ-1,2-シクロヘキセン、4-エトキシ-1,2-シクロヘキセン、5-イソプロポキシ-1,2-シクロヘキセン、4-ヘキソキシ-1,2-シクロヘキセン、4-(β -シアノエチル)-1,2-シクロヘキセン、シクロヘブテン、3-メチル-1,2-シクロヘブテン、3,7-ジメチル-1,2-シクロヘブテン、4,5,6-トリメチル-1,2-シクロヘブテン、

5-イソプロ-1,2-シクロヘブテン、5-*tert*-ブチル-1,2-シクロヘブテン、3-クロロシクロヘブテン、4-(β -クロロエチル)-1,2-シクロヘブテン、4,6-ジクロロ-1,2-シクロヘブテン、5-ヒドロキシ-1,2-シクロヘブテン-4,5-ジヒドロキシ-1,2-シクロヘブテン、3-フェニル-1,2-シクロヘブテン、5-フェニル-1,2-シクロヘブテン、4,5-ジ-[(*p*-*tert*-ブチル)-フェニル]-1,2-シクロヘブテン、3-メトキシ-1,2-シクロヘブテン、5-メトキシ-1,2-シクロヘブテン、3-プロポキシ-1,2-シクロヘブテン、5-*tert*-ブトキシ-1,2-シクロヘブテン、3-カルボメトキシ-1,2-シクロヘブテン、4-カルボメトキシ-1,2-シクロヘブテン、3,1-ジカルボメトキシ-1,2-シクロヘブテンおよび5-(β -カルボメトキシ)-エチル-1,2-シクロヘブテンなどである。

反応条件

本発明の方法は-40℃～80℃、特に好ましくは0℃～60℃の温度範囲で行う。圧力は他の条件(温度、溶媒など)により決定するが反応に重大な影響はない。反応時間は、原料、反応温度、触媒量などにより異なるが一般に短時間でよく、回分法、連続法いずれでも行うことができる。また反応終了後の反応混合物中のアルデヒドおよびエポキシイドは公知の方法、例えば蒸留等により分離できる。

発明の効果

本発明に係るアルデヒドおよびエポキシイド化合物の製造方法においては、従来より温和な条件下で反応速度を向上させることができるとともに、高沸点物であるジオールの副生を抑制できる。

さらに、ヘテロポリ酸触媒のポリ原子の配位比および/または硫酸マグネシウムの添加量によりアルデヒドとエポキシイドの生成比率を任意に制御することができる。

また本発明に係るアルデヒドおよびエポキシ

イド化合物の製造方法では、過酸化水素および硫酸マグネシウム等の安価な試薬を用いかつ温和な条件下で効率よく製造することが可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中の多はとくに断わりがない限り重量基準である。

また、実施例において、生成物の分析は全て珪藻土担体に15%ノニルフエノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールを支持した3mのカラムを用い、ブチルアセートを内部標準としたガスクロマトグラフ分析により行つた。

実施例1

リンモリブドタングステン酸($H_2PMo_8W_8O_{40}$)
触媒の調製

$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (小宗化学薬品製) 8.2gを200mlの水に溶解し、さらに $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (小宗化学薬品製) 45.1gおよび $Na_2MoO_4 \cdot$

2H₂O (小宗化成品製) 330g を加えて溶解した。攪拌しながら 80℃ に 2~3 時間保つた後、ロータリーエバポレーターにて溶液を 80 ml に濃縮した。80℃ にて 24% H₂O₂ 水溶液を 100 ml 滴下すると液は黄色を呈した。次いで溶液を室温に冷却し、生成する沈澱物を伊過せずに、エーテル抽出を行い H₃PMO₈W₈O₄₀ 触媒 951g を得た。

オレフィンの酸化反応

攪拌機および逆流冷却器を備えた 200 ml ガラス製反応器にシクロペンテン 144g と上記で調製した H₃PMO₈W₈O₄₀ 0.035g およびリン酸 0.14g ならびに無水硫酸マグネシウム 4.0g (このうち 1.6g は過酸化水素を含むトリブチルフルオスフエート溶液中の微量の水分を脱水するのに必要な量、以下同様) を加えた後、45℃ に昇温し、攪拌しながら過酸化水素 1.8g を含むトリブチルフルオスフエート溶液 40.3g を 20 分間にわたり滴下した。さらに 45℃ で 6 時間攪拌した後、反応液をガスクロマトグラ

フで分析し

その結果、該液中には 7.4% のグルタルアルデヒドと 5.7% のシクロペンテンオキサイドおよび 2.2% の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンテンオキサイドは原料シクロペンテンに対し、それぞれ 1.83 モル% および 1.67 モル% に相当する。

実施例 2

シクロペンテンに代えてシクロヘキセン 17.2g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロヘキセンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 6.4% の 1,6-ヘキサジアルと 4.7% のシクロヘキセンオキサイドおよび 1.5% の 1,2-シクロヘキサジアルが存在した。生成した 1,6-ヘキサジアルおよびシクロヘキセンオキサイドは原料シクロヘキセンに対し、それぞれ 1.67 モル% および 1.47 モル% に相当する。

実施例 3

無水硫酸マグネシウムの添加量を変えた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンテンの酸化反応を行った。

結果を表 1 に示す。

シクロペンテンに代えてステレン 21.5g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびステレンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 4.4% のベンズアルデヒドおよび 2.4% のステレンオキサイドが存在した。生成したベンズアルデヒドおよびステレンオキサイドは原料ステレンに対し、それぞれ 1.22 モル% および 0.80 モル% に相当する。

比較例 1

無水硫酸マグネシウムを加えない以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンテンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 8.6% のグルタルアルデヒドと 0.4% のシクロペンテンオキサイドおよび 4.6% の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンテンオキサイドは原料シクロペンテンに対し、それぞれ 2.17 モル% および 1.3 モル% に相当する。

実施例 4~5

実施例 6 ~ 11

触媒調製において原料である $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加える量を変えた以外は実施例 1 と同様にして Mo と W の比を変えた種々のリンモリブドタングステン酸触媒を調製した。調製した触媒を用いて実施例 9 および 14 においてはその使用量を実施例 1 の 10 倍モルとした以外は、実施例 1 と同様にしてシクロペンテンの酸化反応を行つた。

結果を表 2 に示す。

表 1

	無水 MgSO_4 添加量 (g)	反応液中の濃度 (例)			シクロペンテンに對 する収率 (モル%)	
		グルタル アルデヒド	シクロペン テノキサイド	1,2-シクロ ペンタジオール	グルタル アルデヒド	シクロペン テノキサイド
実施例 4	275	5.0	7.5	1.4	123	220
実施例 5	8	6.2	6.8	1.3	153	200

表 2

	リンモリブド タングステン酸	反応液中の濃度 (例)			シクロペンテンに對 する収率 (モル%)	
		グルタル アルデヒド	シクロペン テノキサイド	1,2-シクロ ペンタジオール	グルタル アルデヒド	シクロペン テノキサイド
実施例 6	$\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{40}$	9.1	0.5	1.3	226	16
実施例 7	$\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{WO}_{10}$	7.7	1.1	0.5	190	33
実施例 8	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}$	8.9	2.0	1.1	220	60
実施例 9	$\text{H}_3\text{PMo}_9\text{W}_3\text{O}_{40}$	8.8	2.0	1.6	217	60
実施例 10	$\text{H}_3\text{PMo}_8\text{W}_4\text{O}_{40}$	4.2	9.5	1.1	103	280
実施例 11	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3.2	3.5	1.2	80	104

比較例 2 ~ 8

無水硫酸マグネシウムに代えて、種々の脱水剤を 40 g 使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンテンの酸化反応を行つた。セオライト 3A および中性活性アルミナは西尾工業 (株) 製のものをを用いた。シリカゲルはケイ酸メチル 40 g および水 90 g をそれぞれ三角フラスコにとり 80 °C に昇温後、両者を混合攪拌しゲル化させ、次いで減圧下で乾燥して電気炉で 350 °C にて 4 時間焼成したものをを用いた。高吸水性樹脂は三洋化成 (株) 製商品名サンウエントを用いた。

結果を表 3 に示す。

表 3

	脱 水 剤	反 応 液 中 の 濃 度 (g)			シクロペンテンに対する収率 (モル%)	
		グルタルアルデヒド	シクロペンテンオキサイド	1,2-シクロペンタンジオール	グルタルアルデヒド	シクロペンテンオキサイド
比較例 2	セオライト 3A	0	0	0	0	0
比較例 3	シリカゲル	9.0	0.3	1.8	22.7	1.0
比較例 4	高吸水性樹脂	0	0	0	0	0
比較例 5	Na_2BO_4	1.1	0.6	0.2	2.7	1.4
比較例 6	MgO	0	0	0	0	0
比較例 7	MgOCl_2	0.1	0	0	0.3	0
比較例 8	中性活性アルミナ	4.6	0.9	0.1	11.7	2.6

比較例 9

リンモリブドタングステン酸触媒を加えない以外は実施例 1 と同様にして、シクロペンテンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 0.7 名のグルタルアルデヒドと 0.3 名のシクロペンテンオキサイドおよび 0.7 名の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンテンオキサイドは原料シクロペンテンに対し、それぞれ 2.0 モル% および 0.5 モル% に相当する。

実施例 12 ~ 14

リンモリブドタングステン酸に代えて、種々のヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸塩触媒を使用した以外は実施例 1 と同様にしてシクロペンテンの酸化反応を行った。

結果を表 4 に示す。

表 4

	ヘテロポリ酸 添加量 (g)	反 応 液 中 の 濃 度 (g)			シクロペンテンに対する収率 (モル%)	
		グルタルアルデヒド	シクロペンテンオキサイド	1,2-シクロペンタンジオール	グルタルアルデヒド	シクロペンテンオキサイド
実施例 12	$\text{H}_4\text{O}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}$ 0.53	4.6	3.4	1.3	11.5	10.1
実施例 13	$\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 0.53	3.3	1.0	0.9	8.4	2.9
実施例 14	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{O}_{40}$ 0.53	3.9	1.3	0.6	9.8	2.9

実施例 15

リン酸を加えなかつたことおよびリンモリブドタングステン酸触媒の添加量を 0.53 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンテンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 4.4 名のグルタルアルデヒドと 3.6 名のシクロペンテンオキサイドおよび 1.5 名の 1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成したグルタルアルデヒドおよびシクロペンテンオキサイドは原料シクロペンテンに対し、それぞれ 11.2 モル% および 10.7 モル% に相当する。

実施例 16

リン酸に代えて、三酸化ヒ素 (As_2O_3) 0.4 g を使用した以外は実施例 1 と同様にして、触媒調製およびシクロペンテンの酸化反応を行った。

その結果、反応液中には 4.0 名のグルタルアルデヒドと 3.3 名のシクロペンテンオキサイドおよび 1.8 名の 1,2-シクロペンタンジオール

が存在した。生成物グルタルアルデヒドおよびシクロペンテンオキサイドは原料シクロペンテンに対し、それぞれ 1.02 モル当りおよび 9.9. モル当りに相当する。

比較例 10

リンモリブドタングステン酸 ($H_2PMo_8W_8O_{40}$) 8.2 g を 50 cc の蒸留水に溶かし攪拌しながらセチルビリジニウムクロリド ($C_{18}H_{39}N(CH_3)_3 \cdot Cl$) を当量、すなわち 3.0 g 含む水溶液 200 cc を加えた。常温でさらに 1 時間攪拌の後、吸引ろ過し、数回温水で洗浄し、真空乾燥することによりリンモリブドタングステン酸のセチルビリジニウム塩を調製した。

実施例 1 と同様の反応器にリンモリブドタングステン酸のセチルビリジニウム塩 0.15 g、シクロペンテン 9.7 g、クロロホルム 8.07 g さらに無水硫酸マグネシウム 3 g を加え、45℃で攪拌しながら 3.1 当り過酸化水素水を 20 分かけて滴下した。さらに 45℃で 6 時間攪拌しつづけた後、反応液をガスクロマトグラフで分

析したところグルタルアルデヒド、オキサイド、ジオール等の生成物は検出されなかつた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.